

Schicht rhalten aus einer wässerigen Disp rsion enthaltend
flammehydrolytisch herg st lltes Silicium-Titan-
Mischoxidpulver

- 5 Gegenstand der Erfindung ist eine Schicht, welche
flammehydrolytisch hergestelltes Silicium-Titan-
Mischoxidpulver enthält, deren Herstellung und Verwendung
Schichten, die Siliciumdioxid und Titandioxid enthalten
sind bekannt. Sie werden in der Regel durch sogenannte Sol-
10 Gel-Verfahren gewonnen, bei dem Silicium- und Titanalkoxide
in einem organischen Lösungsmittel, gewöhnlich ein Alkohol,
und Wasser gezielt hydrolysiert bzw. polymerisiert werden.
Bei der Polymerisation entsteht zunächst ein Sol und mit
steigender Vernetzung der polymeren Einheiten ein Gel.
15 Dieses Sol kann zum Beispiel durch Tauchbeschichtung auf
ein Substrat aufgebracht werden und durch nachfolgend
thermische behandelt und gesintert werden.
Es ist auch möglich, dass die Titankomponente bereits als
Titandioxid und nicht als Alkoxid zugesetzt wird. Auch
20 kann die Siliciumkomponente zum Teil als Siliciumdioxid
vorliegen.
Aufgrund des hohen Lösungsmittelanteils im Gel kann es auch
bei extrem langsamer und vorsichtiger Trocknung zu starkem
Schrumpf und Rissbildung kommen. Auf der anderen Seite ist
25 es den niedrigen Feststoffanteil im Gel schwierig,
mechanisch stabile, dicke Schichten zu bilden.
Aufgabe der Erfindung ist es eine Schicht auf einem
Substrat bereitzustellen, die eine hohe mechanische
Stabilität aufweist und frei von Rissen ist. Aufgabe der
30 Erfindung ist ferner ein Verfahren zu deren Herstellung,
das in einem einzigen Beschichtungsschritt zu rissfreien
Schichten führt, wobei die Schichtdicke in weiten Grenzen
variiert werden kann.

DEUTSCHE PATENT- UND MARKENBÜRO

Gegenstand der Erfindung ist eine Schicht, welche dadurch gekennzeichnet, dass diese aus einer auf einem Substrat aufgebrachten, wässrigen Dispersion, welche flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Titan-

- 5 Mischoxidpulver enthält, durch thermische Behandlung erhalten wird. Dabei kann es sich um transparente oder opake Schichten handeln.

Unter wässriger Dispersion ist eine Dispersion mit einem Pulveranteil von 0,1 bis 60 Gew.-% zu verstehen, wobei der

- 10 bevorzugte Bereich zwischen 2 und 40 Gew.-% liegt. Die Dispersion kann darüberhinaus noch anorganische oder organische Additive aufweisen. So kann zum Beispiel der pH-Wert der Dispersion mit Tetramethylammoniumhydroxid oder Salzsäure eingestellt sein. Die Dispersion kann hergestellt
15 werden nach dem Fachmann bekannten Methoden, wie zum Beispiel mittels eines Dissolvers, mittels Rotor/Stator, Rührwerkskugelmühlen oder Hochdruckhomogenisatoren, bei denen sich ein unter hohem Druck stehender vordispersierte Ströme selbst mahlen.

- 20 Unter flammenhydrolytisch ist hierbei die Hydrolyse von Silicium- und Titanverbindungen in der Gasphase in einer Flamme, erzeugt durch die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff, zu verstehen. Dabei werden zunächst hochdisperse, nicht poröse Primärpartikel gebildet, die im weiteren Reaktionsverlauf zu Aggregaten und diese weiter zu Agglomeraten zusammenwachsen können. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen können bei der Synthese auch im wesentlichen sphärische Partikel erhalten werden.
- 25

- 30 Unter Mischoxid ist die innige Vermischung von Titandioxid und Siliciumdioxid auf atomarer Ebene unter Bildung von Si-O-Ti-Bindungen zu verstehen. Daneben können die Primärpartikel auch Bereiche von Siliciumdioxid neben Titandioxid aufweisen. Von den erfindungsgemäß eingesetzten Mischoxidpulvern zu unterscheiden sind physikalische
35 Mischungen von Siliciumdioxid- und Titandioxidpulvern,

deren Verwendung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schichten nicht geeignet sind. Zu unterscheiden sind auch Sole und Gele, die auch Si-O-Ti-Bindungen enthalten können, jedoch aufgrund ihrer porösen Struktur und der

5 herstellungsbedingten niedrigen Füllgrade nicht zur Bildung der erfindungsgemäßen Schichten geeignet sind.

Das Pulver kann ferner Spuren von Verunreinigungen aus den Ausgangsstoffen, wie auch durch den Prozess hervorgerufene Verunreinigungen aufweisen. Diese Verunreinigungen können

10 bis zu 0,5 Gew.-%, in der Regel jedoch nicht mehr als 100 ppm, betragen.

Silicium-Titan-Mischoxidpulver kann zum Beispiel nach der in DE-A-4235996 beschriebenen Methode hergestellt werden, indem Siliciumtetrachlorid und Titan-tetrachlorid vermischt

15 und zusammen mit einem Wasserstoff-Luft-Gemisch verbrannt werden. Weiterhin kann ein Silicium-Titan-Mischoxidpulver nach der in DE-A-19650500 beschriebenen Methode hergestellt werden, unter der Maßgabe dass der Anteil der gewichtsmässig kleineren Mischoxidkomponente, entweder

20 Siliciumdioxid oder Titandioxid, 20 Gew.-% nicht übersteigt. Im Falle, dass Titandioxid die gewichtsmässig kleinere Komponente ist, wird ein durch Vernebelung erhaltenes Aerosol enthaltend die Lösung oder Suspension eines Salzes einer Titanverbindung in ein Gasgemisch

25 enthaltend ein Siliciumtetrahalogenid, Wasserstoff und Luft eingespeist und mit diesem homogen vermischt und anschliessend das Aerosol-Gas-Gemisch innerhalb einer Brennkammer in einer Flamme zur Reaktion gebracht. Im Falle, dass Siliciumdioxid die gewichtsmässig kleinere

30 Komponente ist, enthält das Aerosol das Salz einer Siliciumverbindung und das Gasgemisch ein Titan-tetrahalogenid.

Als Substrate auf denen die Schicht aufgebracht ist, eignen sich Borosilikatglas, Kieselglas, Glaskeramik, Werkstoffe

35 mit sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizienten (Ultra Low

Expansion-, ULE-Werkstoffe), oder andere anorganische Substrate.

Unter thermischer Behandlung ist Tempern im Ofen, Flammensintern oder Lasersintern zu verstehen.

- 5 Die Schicht kann eine Schichtdicke zwischen 100 nm und 1 mm, bevorzugt zwischen 1 µm und 50 µm und besonders bevorzugt zwischen 5 µm und 15 µm, aufweisen.

Die BET-Oberfläche der für die Schicht verwendeten Pulver kann zwischen 5 und 500 m²/g liegen und wird über die

- 10 Einstellung der Prozessparameter gesteuert. Besonders vorteilhaft sind Pulver mit BET-Oberflächen zwischen 20 und 50 m²/g.

Der Titandioxidgehalt des Pulvers kann zwischen 1 und 99 Gew.-% liegen. Besonders bevorzugt ist ein Bereich zwischen 15 2 und 12 Gew.-%.

- Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann die Schicht eine Mischung aus Pulvern mit hoher BET-Oberfläche mit mindestens 170 m²/g und solchen niedriger BET-Oberfläche mit höchstens 70 m²/g enthalten, bevorzugt mit hoher BET-20 Oberfläche mit mindestens 130 m²/g und solchen niedriger BET-Oberfläche mit höchstens 90 m²/g enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis der Pulver mit niedriger zu hoher BET-Oberfläche zwischen 40:60 und 99,5:0,5 liegt.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur 25 Herstellung der Schicht, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass auf ein Substrat eine Dispersion aufgebracht wird, die Silicium-Titan-Mischoxidpulver enthält, und die anschließend durch thermische Behandlung gesintert wird.

- Als Substrat kann Borosilikatglas, Kieselglas, Glaskeramik, 30 Werkstoffe mit sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizienten (Ultra Low Expansion-, ULE-Werkstoffe), oder andere anorganische Substrate eingesetzt werden.

Die Dispersion kann von 0,1 bis 60 Gew.-% Pulver enthalten. Besonders bevorzugt ist ein Bereich zwischen 2 und 40 Gew.-%. Besonders für das Aufbringen dicker Schichten ist eine hochgefüllte Dispersion bevorzugt. Die Dispersion kann

- 5 darüber hinaus noch anorganische oder organische Additive beinhalten. So kann zum Beispiel der pH-Wert der Dispersion mit Tetramethylammoniumhydroxid oder Salzsäure eingestellt sein.

- Die Dispersion kann hergestellt werden nach dem Fachmann
10 bekannten Methoden, wie zum Beispiel mittels eines Dissolvers, mittels Rotor/Stator, Rühwerkskugelmühlen oder Hochdruckhomogenisatoren, bei denen sich ein unter hohem Druck stehender vordispergierte Ströme selbst mahlen.

- Das Aufbringen der Dispersion kann durch Tauchbeschichtung,
15 Streichen, Sprühen oder Rakeln erfolgen. Besonders bevorzugt ist die Tauchbeschichtung.

Die thermische Behandlung kann zum Beispiel durch Temperiern im Ofen, Flammensintern oder Lasersintern erfolgen.

- Die erfindungsgemäßen Schichten können bei Werkstoffen mit
20 sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizienten (Ultra Low Expansion-, ULE-Werkstoffe), für photokatalytische Anwendungen, als Beschichtung für selbstanreinigende Spiegel (superhydrophiler Bestandteil), für optische Artikel wie Linsen, als Abdichtung für Gase und Flüssigkeiten, als
25 mechanische Schutzschicht, in Verbundwerkstoffen Verwendung finden.

Dokument erstellt am 10.05.2011

Beispi 1**Beispiel 1: Niedrigoberflächiges Silicium-Titan-Mischoxidpulver**

- 5,8 kg/h SiCl_4 und 0,37 kg/h TiCl_4 werden gemeinsam bei ca.
- 5 170 °C verdampft und in das Zentralrohr eines Brenners bekannter Bauart eingespeist. In diese Mischung werden zusätzlich 3,7 Nm^3/h Wasserstoff sowie 6 Nm^3/h Luft und 0,65 Nm^3/h Sauerstoff eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der Brennerdüse und brennt in den Brennerraum eines
- 10 wassergekühlten Flammrohres. In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 0,5 Nm^3/h (Sekundär-)Wasserstoff und 0,3 Nm^3/h Stickstoff eingespeist. Aus der Umgebung werden noch ca. 45 Nm^3/h Luft in das unter leichtem Unterdruck stehende
- 15 Flammrohr mit eingesaugt. Nach der Flammenhydrolyse werden die Reaktionsgase und das entstandene pyogene Silicium-Titan-Mischoxidpulver durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter
- 20 oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

Das pyogene Silicium-Titan-Mischoxidpulver fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei Temperaturen zwischen 400 und 700 °C durch

- 25 Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von dem Mischoxidpulver entfernt.

Die BET-Oberfläche des Mischoxidpulvers beträgt $42 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die analytische Zusammensetzung zeigt 92,67 Gew.-% SiO_2 und 7,32 Gew.-% TiO_2 .

- 30 Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, weitere analytische Daten des so erhaltenen Silicium-Titan-Mischoxidpulvers sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 2: Hochoberflächiges Silicium-Titan-Mischoxidpulver

- 5,8 kg/h SiCl_4 und 0,37 kg/h TiCl_4 werden gemeinsam bei ca. 170 °C verdampft und in das Zentralrohr eines Brenners bekannter Bauart eingespeist. In diese Mischung werden zusätzlich 2,0 Nm³/h Wasserstoff sowie 7,7 Nm³/h Luft eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der Brennerdüse und brennt in den Brennerraum eines wassergekühlten Flammrohres. In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 0,5 Nm³/h (Sekundär-) Wasserstoff und 0,3 Nm³/h Stickstoff eingespeist. Aus der Umgebung werden noch ca. 12 Nm³/h Luft in das unter leichtem Unterdruck stehende Flammrohr mit eingesaugt. Nach der Flammenhydrolyse werden die Reaktionsgase und das entstandene pyogene Silicium-Titan-Mischoxidpulvers durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.
- 20 Das pyogene Silicium-Titan-Mischoxidpulver fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei Temperaturen zwischen 400 und 700 °C durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von dem Mischoxidpulver entfernt.
- 25 Die BET-Oberfläche des Mischoxidpulvers des Beispiels 2 beträgt 269 m²/g. Die analytische Zusammensetzung zeigt 92,68 Gew.-% SiO_2 und 7,32 Gew.-% TiO_2 .

30 Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, weitere analytische Daten des so erhaltenen Silicium-Titan-Mischoxids sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabell 1: Experiment lle Bedingungen b i d r H rstellung der pyrogenen Silicium-Titan-Mischoxidpulv r

Beispiel		1	2
SiCl ₄	kg/h	5,8	5,8
TiCl ₄	kg/h	0,37	0,37
Primärluft	Nm ³ /h	6	7,7
O ₂ zus.	Nm ³ /h	0,65	0
H ₂ Kern	Nm ³ /h	3,7	2,0
H ₂ Mantel	Nm ³ /h	0,5	0,5
v _k (norm)	m/s	23,9	22,6
gamma Kern	-	2,29	1,24
lambda Kern	-	1,03	1,61

5 Erläuterung: Primärluft = Luftmenge im Zentralrohr (Kern);

O₂-zus. = zusätzlich in Kern eingespeister Sauerstoff; H₂-

Kern = Wasserstoff in der Kerndüse; v_k (norm) = auf
Normzustand (273,15 K, 1 atm) bezogene

Gasausströmgeschwindigkeit in der Kerndüse; gamma Kern =

10 Wasserstoffverhältnis in der Kerndüse; lambda Kern =
Sauerstoffverhältnis in der Kerndüse. Eine ausführliche
Darstellung der Begriffe gamma und lambda und ihre
Berechnung ist in EP-A-0855368 angegeben.

15 Tabelle 2: Analytische Daten der nach Beispiel 1 und 2
erhaltenen Proben

Bei- spiel	BET-Ober- fläche m ² /g	pH ⁽¹⁾	Schütt- dichte g/l	Stampf- dichte g/l	Gehalt SiO ₂ Gew.-%	Gehalt TiO ₂ Gew.-%
1	42	4,25	65	84	92,67	7,32
2	269	3,3	26	33	92,68	7,32

(1) 4% wässrige Dispersion

Beispiel 3: Herstellung einer wässrigen Dispersion
 enthaltend das Mischoxidpulver aus Beispiel 1 90 g Wasser und 10,0 g Mischoxidpulver aus Beispiel 1 werden mittels eines Dissolvers dispergiert, und ca. 1 Stunde im

- 5 Ultraschallbad behandelt. Anschließend wird die Dispersion durch ein 60 µm Sieb filtriert.

Beispiel 4: Herstellung einer wässrigen Dispersionen
 enthaltend die Mischoxidpulver aus Beispiel 1 und 2

- 10 315 g Wasser und 10,5 g Mischoxidpulver aus Beispiel 2 und 24,5 g Mischoxidpulver aus Beispiel 1 werden mittels eines Dissolvers dispergiert, und ca. 1 Stunde im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde die Dispersion durch ein 60 µm Sieb filtriert.

15

Beispiel 5: Tauchbeschichtung von Borosilikatglas mittels der Dispersion aus Beispiel 4

- Die Dispersion aus Beispiel 4 wird mittels Tauchbeschichtung auf ein Borosilikatglas aufgebracht. Die
 20 Eintauchgeschwindigkeit in die Dispersion beträgt 3 mm/s, Die Haltezeit in der Dispersion beträgt 5 s, die Ausfuhrgeschwindigkeit beträgt ebenfalls 3 mm/s. Die Trocknung erfolgt an Luft bei Raumtemperatur.

- 25 Die Sinterung der auf ca. 300°C vorgeheizten Proben erfolgt mittels eines Lasers (CO₂-Laser Rofin Sinar RS700 SM).

- Die Laserleistung beträgt 590 W bei einer Frequenz der Spiegel von 540 U/min. Die Probe wird mit einer errechneten Geschwindigkeit von ca. 2,32 mm/sec unter dem Laserstrahl hindurch bewegt und nach dem Sintern langsam abgekühlt
 30 (Umluft-Ofen, 1 h halten bei 500°C, danach in 10 h auf Raumtemperatur abkühlen).

Die Dicke der transparenten Schicht wurde profilometrisch mit ca. 2,4 μm bestimmt. Die Schicht weist unter dem Lichtmikroskop keine Risse auf.

Patentansprüche:

1. Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus einer auf einem Substrat aufgebrachten, wässrigen Dispersion, welche flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Titan-Mischoxidpulver enthält, durch thermische Behandlung erhalten wird.
2. Schicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke zwischen 100 nm und 1 mm, bevorzugt zwischen 1 µm und 50 µm, besonders bevorzugt zwischen 5 µm und 15 µm liegt.
3. Schicht nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche der Pulver zwischen 5 und 500 m²/g liegt.
4. Schicht nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Titandioxidgehalt des Pulvers zwischen 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 20 Gew.-%, liegt.
5. Schicht nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Mischung aus Pulvern mit hoher BET-Oberfläche mit mindestens 170 m²/g und solchen niedriger BET-Oberfläche mit höchstens 70 m²/g enthält, bevorzugt mit hoher BET-Oberfläche mit mindestens 130 m²/g und solchen niedriger BET-Oberfläche mit höchstens 90 m²/g enthält, wobei das Gewichtsverhältnis der Pulver mit niedriger zu hoher BET-Oberfläche zwischen 40:60 und 99,5:0,5 liegt.
6. Verfahren zur Herstellung der Schicht gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass auf ein Substrat eine Dispersion aufgebracht wird, die Silicium-Titan-Mischoxidpulver enthält, und die anschließend durch thermische Behandlung gesintert wird.

7. Dispersion hergestellt unter Verwendung von
flammenhydrolytisch hergestelltem Silicium-Titan-
Mischoxidpulver, dadurch gekennzeichnet, dass der
Pulveranteil zwischen 0,1 und 60 Gew.-% liegt.
- 5 8. Verwendung der Schicht gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 für
Werkstoffe mit sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizienten
(Ultra Low Expansion-, ULE-Werkstoffe), für
photokatalytische Anwendungen, als Beschichtung für
selbstreinigende Spiegel (superhydrophiler Bestandteil),
10 für optische Artikel wie Linsen, als Abdichtung für Gase
und Flüssigkeiten; als mechanische Schutzschicht, als
Verwendung in Verbundwerkstoffen.

Zusammenfassung

**Schicht erhalten aus einer wässerigen Dispersion enthaltend
flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Titan-
Mischoxidpulver**

5

Schicht, welche aus einer auf einem Substrat aufgebrachten,
wässerigen Dispersion, welche flammenhydrolytisch
hergestelltes Silicium-Titan-Mischoxidpulver enthält, durch
thermische Behandlung erhalten wird. Sie wird hergestellt,
10 indem auf ein Substrat eine Dispersion aufgebracht wird,
die Silicium-Titan-Mischoxidpulver enthält, und die
anschließend durch thermische Behandlung gesintert wird.
Sie kann zum Beispiel bei Werkstoffen mit sehr niedrigen
Ausdehnungskoeffizienten Verwendung finden.

15 German application 10163939.2 filed on December 22, 2001 is hereby incorporated by reference.